

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-073876

(43)Date of publication of application : 12.03.2003

(51)Int.Cl.

C25B 11/04
B01J 19/08
C02F 1/461
C07B 35/06
C25B 11/12
// C07D319/24

(21)Application number : 2001-262287

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 30.08.2001

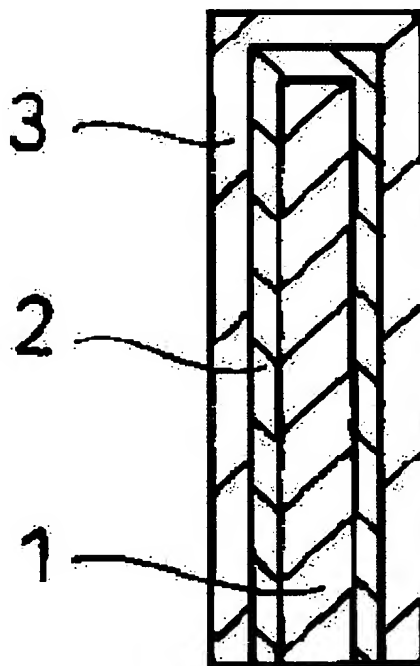
(72)Inventor : TACHIBANA TAKESHI
INOUE KENICHI
MASUDA KAORU

(54) ELECTRODE FOR ELECTROCHEMICAL TREATMENT, ELECTROCHEMICAL TREATMENT METHOD AND ELECTROCHEMICAL TREATMENT APPARATUS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode for electrochemical treatment, which can decompose even a deleterious material requiring a high potential for decomposition, and provide an electrochemical treatment method and an electrochemical treatment apparatus.

SOLUTION: The electrode includes a doped diamond layer 2 which covers the surface of a conductive substrate 1, and a non-doped diamond layer 3 which further covers the whole surface or a part of the surface of the layer 2. The doped diamond layer 2 has a diamond composition doped with impurity atoms having concentration of $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ or more. The non-doped diamond layer 3 has such an extremely low impurity content that the atom concentration of elements except carbon is $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ or less. Such a structure promotes a chemical reaction of a material to be treated on the surface of the electrode, because of transporting electric charges, which are injected from the surface of the doped diamond layer 2 into the non-doped diamond layer 3, to the surface of the non-doped diamond layer 3 while accelerating them in the non-doped diamond layer 3.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-73876

(P2003-73876A)

(43) 公開日 平成15年3月12日 (2003.3.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 2 5 B 11/04		C 2 5 B 11/04	Z 4 D 0 6 1
B 0 1 J 19/08		B 0 1 J 19/08	A 4 G 0 7 5
C 0 2 F 1/461		C 0 7 B 35/06	4 H 0 0 6
C 0 7 B 35/06		C 2 5 B 11/12	4 K 0 1 1
C 2 5 B 11/12		C 0 7 D 319/24	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-262287(P2001-262287)

(22) 出願日 平成13年8月30日 (2001.8.30)

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番26号

(72) 発明者 橋 武史

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号

株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72) 発明者 井上 憲一

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号

株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(74) 代理人 100090158

弁理士 藤巻 正憲

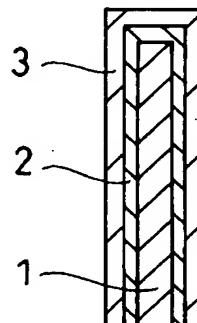
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学的処理用電極、電気化学的処理方法及び電気化学的処理装置

(57) 【要約】

【課題】 分解に高い電位が必要とされる有害物質であっても分解することができる電気化学的処理用電極、電気化学的処理方法及び電気化学的処理装置を提供する。

【解決手段】 導電性基体1の表面がドーパダイヤモンド層2により覆われており、更にドーパダイヤモンド層2の表面の全部又は一部がノンドーパダイヤモンド層3により覆われている。ドーパダイヤモンド層2は、ダイヤモンドに $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上の濃度で不純物原子が導入されることにより構成されている。ノンドーパダイヤモンド層3の不純物含有量は極めて小さく、炭素以外の元素の原子濃度は、 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下である。このような構成により、ドーパダイヤモンド層2の表面からノンドーパダイヤモンド層3に注入された電荷がノンドーパダイヤモンド層3中で加速された上でノンドーパダイヤモンド層3の表面まで輸送され、電極表面における被処理物質の化学反応を促進する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基体と、この基体の表面に形成され不純物が導入されたドーブダイヤモンド層と、このドーブダイヤモンド層の少なくとも一部を覆うノンドープダイヤモンド層と、を有することを特徴とする電気化学的処理用電極。

【請求項 2】 基体、この基体の表面に形成され不純物が導入されたドーブダイヤモンド層、及びこのドーブダイヤモンド層の少なくとも一部を覆うノンドープダイヤモンド層を備えた電極を陽極及び陰極の少なくともいずれかとして使用して前記電極に接触した被処理物質をそれよりも分子量が低い物質に電気化学的に分解する工程を有することを特徴とする電気化学的処理方法。

【請求項 3】 基体、この基体の表面に形成され不純物が導入されたドーブダイヤモンド層、及びこのドーブダイヤモンド層の少なくとも一部を覆うノンドープダイヤモンド層、を備えた電極を陽極及び陰極の少なくともいずれかとして有し、前記電極に接触した被処理物質をそれよりも分子量が低い物質に電気化学的に分解することを特徴とする電気化学的処理装置。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、環境汚染物質を含む溶液及びガスを無害な低分子量の物質に分解する電気化学的な処理に好適な電気化学的処理用電極、電気化学的処理方法及び電気化学的処理装置に関し、特に、ダイオキシン等の電気分解が困難な物質の分解を可能にする電気化学的処理用電極、電気化学的処理方法及び電気化学的処理装置に関する。

【0002】

【従来の技術】産業廃棄物及び生活廃棄物に起因する大気汚染並びに河川及び湖沼の水質悪化等により環境及び人体への影響が憂慮され、その問題解決のための技術的な対策が急務になっている。例えば、飲料水の処理、下水処理及び排水処理において、その脱色、化学的酸素要求量（COD：Chemical Oxygen Demand）の低減及び殺菌を目的として塩素等の薬剤が水中に投入されているが、塩素注入による新たな危険物質、例えば環境ホルモン（外因性分泌攪乱物質）及び発ガン性物質等が発生するため、このような塩素注入は禁止される方向にある。また、廃棄物の焼却処理では、燃焼条件によっては廃ガス中に発ガン性物質（ダイオキシン類）が発生し、生態系に影響を及ぼすため、その安全性が問題視され、これを解決するために新規な方法が検討されている。また、廃水処理の方法の 1 つに電解法がある。この電解法は、汚染が少ない電気エネルギーを利用して、電極の表面での化学反応を制御することにより、水素、酸素、オゾン又は過酸化水素等を発生させ、これらの物質により被処理物質を間接的に分解するか、被処理物を電極に吸着させて直接電気分解することが可能である。分解生成物は、

最終的には二酸化炭素、水、水素、酸素、窒素、アンモニア又は塩化物イオン等の低分子量の安全な物質となることが好ましいが、分解過程にある中間体がかえって危険性を有する場合もあることが知られている。

【0003】このような電解法に使用される電極として、不純物をドーブした導電性ダイヤモンド電極は、水の電気分解に対しては不活性であり、酸化反応では酸素以外にオゾン又は過酸化水素を生成することが知られている（特開平 9-268395 号公報）。過酸化水素及びオゾンは、より酸化力が高い OH ラジカル等の発生原料であり、それらの共存下では、ラジカルが容易に生成することが知られている。従って、導電性ダイヤモンド電極を使用した電気分解処理では、それまでの電極を使用した場合と比較して、効率が向上することが期待できる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ダイオキシン等の有害物質の中には、水の酸化還元反応と比較して、より高い電位でないと分解反応が促進されないものもあり、単に従来の導電性ダイヤモンド電極を使用しただけでは、そのような有害物質を効率的に分解することができないという問題点がある。

【0005】本発明はかかる問題点に鑑みてなされたものであって、分解に高い電位が必要とされる有害物質であっても分解することができる電気化学的処理用電極、電気化学的処理方法及び電気化学的処理装置を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明に係る電気化学的処理用電極は、基体と、この基体の表面に形成され不純物が導入されたドーブダイヤモンド層と、このドーブダイヤモンド層の少なくとも一部を覆うノンドープダイヤモンド層と、を有することを特徴とする。

【0007】本発明においては、ドーブダイヤモンド層の少なくとも一部がノンドープダイヤモンド層で覆われているので、ドーブダイヤモンド層の表面からノンドープダイヤモンド層に注入された電荷がノンドープダイヤモンド層中で加速された上でノンドープダイヤモンド層の表面まで輸送され、電極表面における被処理物質の化学反応を促進する。このため、水の酸化還元反応と比較して、より高い電位でないと分解反応が促進されないような物質、例えばダイオキシンであっても、電気分解することが可能である。なお、ドーブダイヤモンド層の全面がノンドープダイヤモンド層により覆われていてもよい。

【0008】本発明に係る電気化学的処理方法は、基体、この基体の表面に形成され不純物が導入されたドーブダイヤモンド層、及びこのドーブダイヤモンド層の少なくとも一部を覆うノンドープダイヤモンド層を備えた電極を陽極及び陰極の少なくともいずれかとして使用し

て前記電極に接触した被処理物質をそれよりも分子量が低い物質に電気化学的に分解する工程を有することを特徴とする。

【0009】本発明に係る電気化学的処理装置は、基体、この基体の表面に形成され不純物が導入されたドーブダイヤモンド層、及びこのドーブダイヤモンド層の少なくとも一部を覆うノンドーブダイヤモンド層、を備えた電極を陽極及び陰極の少なくともいずれかとして有し、前記電極に接触した被処理物質をそれよりも分子量が低い物質に電気化学的に分解することを特徴とする。

【0010】これらの電気化学的処理方法及び電気化学的処理装置は、上述の本発明に係る電気化学的処理用電極を使用しているので、ダイオキシン等の従来分解が困難とされている有害物質を電気分解することができる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例に係る電気化学的処理用電極、電気化学的処理方法及び電気化学的処理装置について、添付の図面を参照して具体的に説明する。図1は本発明の第1の実施例に係る電気化学的処理用電極の構造を示す断面図である。

【0012】本実施例においては、導電性基体1の表面がドーブダイヤモンド層2により覆われており、更にドーブダイヤモンド層2の表面の全部又は一部がノンドーブダイヤモンド層3により覆われている。導電性基体1は、例えばシリコン、モリブデン、プラチナ、タングステン、コバルト、ニッケル、チタン、タンタル又はニオブ等の1種の金属製又はこれらから選択された2種以上の金属からなる合金製である。ドーブダイヤモンド層2は、ダイヤモンドに $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上の濃度でリン、窒素、イオウ又はリチウム等の不純物原子が導入されることにより構成されている。また、ノンドーブダイヤモンド層3の不純物含有量は極めて小さく、炭素以外の元素の原子濃度は、 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下である。

【0013】このように構成された電極においては、ノンドーブダイヤモンド層3がドーブダイヤモンド層2上に形成されているので、ノンドーブダイヤモンド層3が形成されていない場合と比較すると、溶媒が電気分解される電位が高くなる。前述のように、導電性ダイヤモンド電極は、そのダイヤモンド層の作用により、溶媒自体を電気分解せずに高い電圧を印加して水中に含まれる不純物を効率よく分解できるが、ダイオキシン等の一部の有害物質の電気分解にはより高い電圧の印加が必要とされ、従来の導電性ダイヤモンド電極ではこのような有害物質の電気分解が困難であった。これに対し、本実施例によれば、より高い電圧を印加しても溶媒自体が電気分解しないので、ダイオキシン等の有害物質が効率よく電気分解される。これは、ドーブダイヤモンド層2の表面からノンドーブダイヤモンド層3に注入された電荷がノンドーブダイヤモンド層3中で加速された上でノンドー

ブダイヤモンド層3の表面まで輸送され、電極表面における被処理物質の化学反応を促進するためである。

【0014】なお、本実施例においては、溶媒の酸化還元反応電位の調整は、ノンドーブダイヤモンド層3の被覆率、即ちドーブダイヤモンド層2の表面積に対するノンドーブダイヤモンド層3により覆われた領域の面積の割合、及び膜厚により調整することができる。従って、被処理物質の種類に応じて最適な電極を適用することができる。

【0015】ノンドーブダイヤモンド層3は、例えば公知の気相合成技術（マイクロ波化学的気相成長（CVD: Chemical Vapor Deposition）法及び熱フィラメントCVD法等）を採用し、メタン又は一酸化炭素等の炭素含有ガスと水素ガスとの混合ガスを原料として容易に形成することができる。このような方法における典型的な成膜速度は、1時間当たり0.1乃至 $1 \mu\text{m}$ 程度であるため、その膜厚の制御は容易である。ドーブダイヤモンド層2を形成する際には、ノンドーブダイヤモンド層3を形成する方法における原料ガス中に適当な不純物を添加すればよい。

【0016】なお、電極自体の形状は特に限定されるものではなく、棒状、板状、網目状又は円筒状等であってもよい。

【0017】次に、本発明の第2の実施例に係る電気化学的処理装置について説明する。図2は本発明の第2の実施例に係る電気化学的処理装置の構造を示す図であって、(a)は縦断面図、(b)は横断面図である。図2(a)は図2(b)中のB-B線に沿った断面図に相当し、逆に図2(b)は図2(a)中のA-A線に沿った断面図に相当する。

【0018】第2の実施例においては、槽11内に大きさが相違する円筒状の電気化学的処理用電極12及び13が同軸的に配置されている。また、電極12と電極13との間には隔膜14が配置され、槽11内が2つの領域に区画されている。電極12及び13は、第1の実施例と同様の内部構造を有している。即ち、導電性基体がドーブダイヤモンド層に覆われ、その一部又は全部がノンドーブダイヤモンド層に覆われている。隔膜14の内側の領域の上部には被処理物質の導入口15が設けられ、下部には処理済み物質の排出口16が設けられている。また、隔壁14の外側の領域の下部には、処理済み物質の排出口17が設けられている。

【0019】このように構成された第2の実施例においては、例えば電極12及び13を、夫々陽極、陰極とし、これらに従来のものよりも高い適当な電圧を印加しながら被処理物質を導入口15から槽11内に導入すれば、溶媒を電気分解することなくダイオキシン等の有害物質を電気分解することができる。

【0020】次に、本発明の第3の実施例に係る電気化学的処理装置について説明する。図3は本発明の第3の

実施例に係る電気化学的処理装置の構造を示す図であって、(a)は縦断面図、(b)は横断面図である。図3(a)は図3(b)中のD-D線に沿った断面図に相当し、逆に図3(b)は図3(a)中のC-C線に沿った断面図に相当する。なお、図3に示す第3の実施例において、図2に示す第2の実施例と同一の構成要素には、同一の符号を付してその詳細な説明は省略する。

【0021】第3の実施例においては、円筒状の電極13の内側に、円柱状の電極21が電極13と同軸的に配置されている。また、電極13と電極21との間には隔膜22が配置され、槽11内が3つの領域に区画されている。電極21は、第1の実施例と同様の内部構造を有している。即ち、導電性基体がドーブダイヤモンド層に覆われ、その一部又は全部がノンドーブダイヤモンド層に覆われている。隔膜14及び22により区画された領域の下部には処理済み物質の排出口23が設けられており、排出口16は隔膜22の内側の領域に位置している。

【0022】このように構成された第3の実施例においては、例えば電極12及び21を陽極とし、電極13を陰極とし、これらに従来のものよりも高い適当な電圧を印加しながら被処理物質を導入口15から槽11内に導入すれば、第2の実施例と同様に、溶媒を電気分解することなくダイオキシンの有害物質を電気分解することができる。

【0023】なお、導入口16から槽11内に導入される物質の状態は、液体でもよく気体でもよい。

【0024】

【実施例】以下、本発明の実施例について、その特許請求の範囲から外れる比較例と比較して具体的に説明する。

【0025】厚さが1mm、1辺の長さが1cmの正方形のチタンからなる導電性基体1の表面に、熱フィラメントCVD法により $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ のボロン原子を含有するドーブダイヤモンド層2を3 μm の厚さで形成した。更に、マイクロ波CVD法によりノンドーブダイヤモンド層3を0.2 μm の厚さで形成することにより、実施例に係る電極を製造した(図1参照)。また、比較例に係る電極として、ノンドーブダイヤモンド層3を形成しないものを製造した(図6参照)。そして、これらの電極を陽極とし、白金電極からなる陰極との極間距離を3mmとし、参照電極として飽和カロメル電極を組み込んで電解槽を組み立てた。これらの電解槽に1mol/mm³のNa₂SO₄水溶液を入れ、サイクリックボルタメトリにより電極反応の特性を測定した。

【0026】図4及び図5は、横軸に電極電位(飽和カロメル電極(SCE:saturated calomel electrode)に対する電位)をとり、縦軸に電流密度をとって両者の関係を示すグラフ図であって、夫々比較例、実施例における測定結果を示す。図4に示すように、ドーブダイヤモンド層2のみが形成された電極(従来の導電性ダイヤモンド電極)では、約1.5Vから水の電気分解が開始したのに対し、ノンドーブダイヤモンド層3も形成された実施例では、図5に示すように、水の電気分解は約3Vで開始した。従って、実施例の方が、電気分解により高いエネルギーが必要とされる物質を電気分解することができる。

【0027】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、ドーブダイヤモンド層の表面からノンドーブダイヤモンド層に注入された電荷がノンドーブダイヤモンド層中で加速された上でノンドーブダイヤモンド層の表面まで輸送され、電極表面における被処理物質の化学反応を促進するため、水の酸化還元反応と比較してより高い電位でないと分解反応が促進されないような物質、例えばダイオキシンであっても、電気分解することができ、電極表面での不純物分解効果が飛躍的に向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例に係る電気化学的処理用電極の構造を示す断面図である。

【図2】本発明の第2の実施例に係る電気化学的処理装置の構造を示す図であって、(a)は縦断面図、(b)は横断面図である。

【図3】本発明の第3の実施例に係る電気化学的処理装置の構造を示す図であって、(a)は縦断面図、(b)は横断面図である。

【図4】比較例における結果を示すグラフ図である。

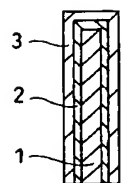
【図5】実施例における結果を示すグラフ図である。

【図6】比較例に係る電気化学的処理用電極の構造を示す断面図である。

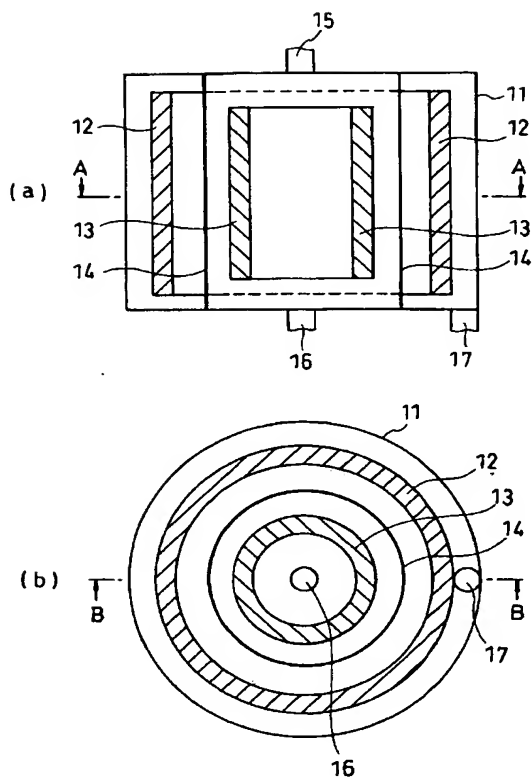
【符号の説明】

- 1 ; 導電性基体
- 2 ; ドーブダイヤモンド層
- 3 ; ノンドーブダイヤモンド層
- 11 ; 槽
- 12、13、21 ; 電極
- 14、22 ; 隔膜
- 15 ; 導入口
- 16、17、23 ; 排出口

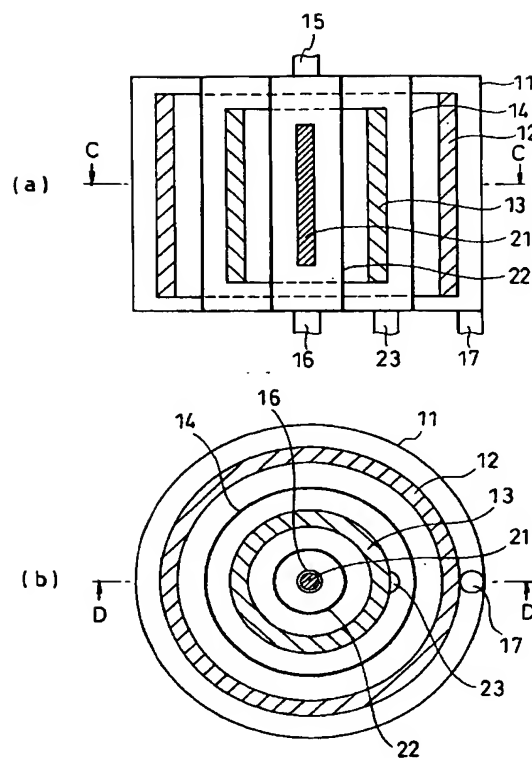
【図 1】



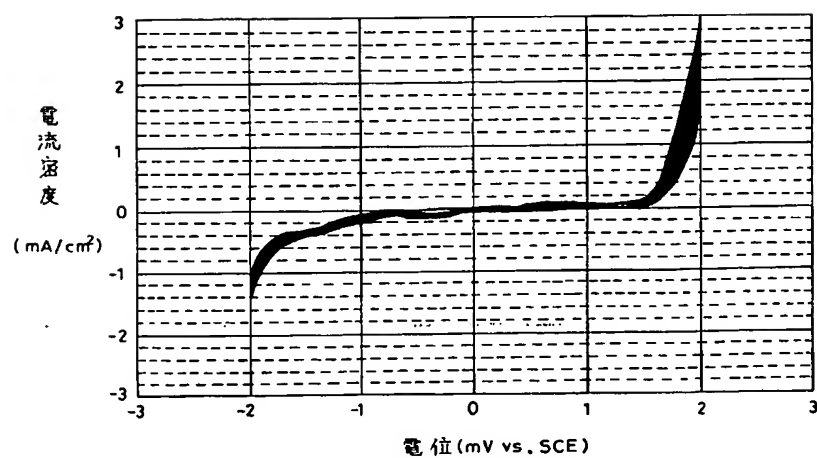
【図 2】



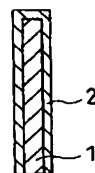
【図 3】



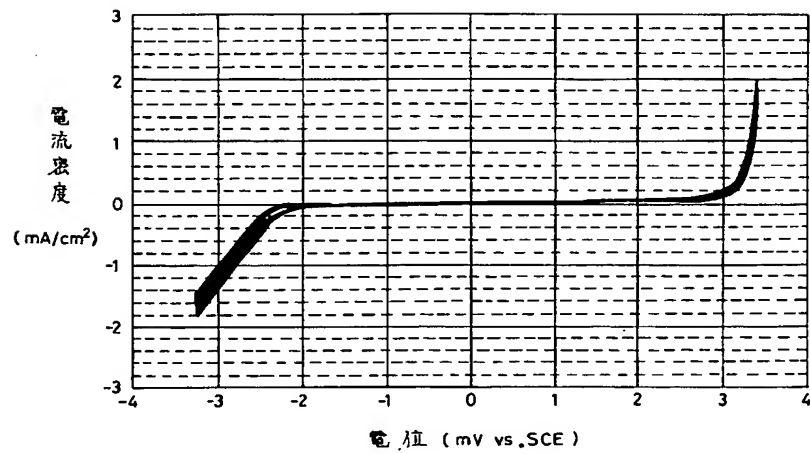
【図 4】



【図 6】



【図 5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

// C 0 7 D 319/24

C 0 2 F 1/46

1 0 1 C

(72) 発明者 増田 薫

兵庫県神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号
株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

F ターム (参考) 4D061 DA08 DB19 DC08 EA03 EB04
EB12 EB17 EB19 EB20 EB29
EB30 EB31 EB34
4G075 AA13 AA37 BA05 CA20 DA02
EA01 EB21 EC21 FB02 FB03
FB20 FC11
4H006 AA05 AC26
4K011 AA16 CA05 DA10